

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-064757
(43)Date of publication of application : 03.04.1986

(51)Int.CI. C08L101/00
C08K 9/04
// C08F292/00

(21)Application number : 59-184547 (71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 05.09.1984 (72)Inventor : TSUDA TAKASHI
YASUDA YASUTARO
AZUMA TAKASHIRO

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin compsn. having excellent physical properties such as mechanical strength and suitable for use as a molding material and paints, by blending an inorg. filler having a surface treated with a graft polymer contg. macromonomer units as its branch component, with a synthetic resin.

CONSTITUTION: A macromonomer contg. a polymerizable functional group (e.g. methacryloyloxy group) at one terminal thereof and a radical-polymerizable monomer (e.g. acrylic acid or acrylamide) are copolymerized to prepare a graft polymer contg. macromonomer units as its branch component. The surface of an inorg. filler (e.g. talc or glass flake) is treated with said graft polymer, and the filler is then blended with a synthetic resin (e.g. phenolic resin or polystyrene) to obtain the desired resin compsn. By the action of the graft polymer, the resin and the filler are firmly bonded to each other.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-64757

⑬ Int.Cl.

C 08 L 101/00
C 08 K 9/04
// C 08 F 292/00

識別記号

CAL

厅内整理番号

7445-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特願 昭59-184547

⑰ 出願 昭59(1984)9月5日

⑱ 発明者 津田 隆 名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 発明者 安田 保太郎 名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

⑳ 発明者 東貴四郎 名古屋市港区船見町1丁目1番地 東亞合成化学工業株式会社研究所内

㉑ 出願人 東亞合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明細書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 合成樹脂及びマクロモノマー単位を枝成分とするグラフトポリマーで表面処理された無機充填剤からなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は成形材料、塗料、接着剤等として広範に用いられる、合成樹脂及び無機充填剤からなる樹脂組成物に関するものである。

(従来技術とその問題点)

近年の高分子化学工業の若しい発展に伴い、数多くの高分子材料が日常生活品、工業用品、並両建材等広範囲に渡って使用されている。

特に石油危機以降は、製品の高性能・高機能化へのニーズが高まり、高分子材料の分野でもエンジニアリングプラスチックスが注目すべき成長性

を示すなど、需要家の動向にも時代の流れを感じることができる。このような状況下、従来の汎用樹脂の分野でも、市場の多様化する要求に対応するため、様々な方法で改良・改質の努力が重ねられている。

一般に高分子材料は、a) 成型・加工が容易である b) 美麗な外観を有する c) 耐候性・化学的安定性に優れる d) 軽量である 等の好ましい性質を持つため、工業用途や日常品に大量に使用されているが、半面、機械的強度が不満足であったり耐熱性に問題があったりする為、用途が制限される場合も多い。

この様な高分子材料の劣った性質を改良する試みとしては、無機或いは金属の充填剤との複合化が、通常最もしばしば行われる方法であると言えよう。

高分子材料と充填剤との複合化の際問題となるのは、異種材料間の界面の問題である。本来まったく親和性を持たない有機材料と無機或いは金属材料をそのままブレンドしただけでは、界面の接

着力が不足し、目的とする性能が十分発現しなかったり、強度の低下が顕著でとても実用的に不可能なものになったりする。従って、通常高分子材料と無機・金属の初体或いは複雑とを複合化する場合、異種材料間の界面のぬれ・接着を高める為、充填剤の表面処理やマトリックス樹脂の改質が必要とされている。

上に述べた異種材料間のぬれ・接着を高める手段としては、次のような方法がある。

- 1) 充填剤表面へモノマーをグラフト重合する。
- 2) 充填剤表面でモノマーを重合させコーティング層を形成させる。
- 3) メカノケミカル反応を利用して充填剤表面でグラフト重合する。
- 4) 各種カップリング剤によって充填剤を表面処理する。
- 5) 高分子溶液で充填剤を処理し、充填剤表面に吸着させる。
- 6) マトリックス樹脂を変性して充填剤との親和性を高める。

この方法であり、ガラス繊維の処理、無機充填剤の改質、マトリックスポリマーへの添加による強化プラスチックス、エラストマー、塗料、接着剤などの分野において、機械的強度、接着性、耐水性などの改質の為に利用されている。しかしその効果が十分ではない場合が多く、強度効果が不十分であったり、成型品の表面の平滑性・光沢が劣ることも多い。

また5)の高分子溶液で充填剤を処理し、充填剤表面に吸着させる方法では、均一なポリマー被覆を得ることは困難であるし、またこの方法で得られたポリマー被覆体は、一見すれば基体とポリマーとが一体化しているようであるが、実際は単に物理的な結合で一時的に付着しているにすぎない為、良溶媒で抽出処理するとポリマーが簡単に除かれ、完全な被覆がおこなわれていないことがわかる。

6)のマトリックス樹脂を変性して充填剤との親和性を高める方法は、例えば溶剤の存在下で過酸化物・放射線・放熱を用いて不飽和カルボン酸

特開昭61-64757(2)

7) ポリマー溶液と充填剤或いは顔料の混合スラリーに、各種分散剤を添加して分散性を高める。

このなかで、1)の充填剤表面へモノマーをグラフト重合する方法では、一般に副生ホモポリマーの生成量が多い上に、グラフト率が低いか又は真に化学的に結合されているかどうか疑わしい場合が多い。その上特殊な装置を必要としたり製造工程が複雑になったりして、製造コストが高価となり、工業的規模での生産にはふさわしくない。

また、2)の充填剤表面でモノマーを重合させコーティング層を形成させる方法では、充填剤表面よりもむしろ媒質中で重合が優先的に進行し、被覆効率が非常に低い為工業的に実施できる段階には至っていない。

3)のメカノケミカル反応を利用して充填剤表面でグラフト重合する方法は、特殊な物質のみ実施可能で、一般的には適用しえない。

4)の各種カップリング剤によって充填剤を表面処理する方法は、現在最も一般的に行われてい

る方法であり、ガラス繊維の処理、無機充填剤の改質、マトリックスポリマーへの添加による強化プラスチックス、エラストマー、塗料、接着剤などの分野において、機械的強度、接着性、耐水性などの改質の為に利用されている。しかしその効果が十分ではない場合が多く、強度効果が不十分であったり、成型品の表面の平滑性・光沢が劣ることが多い。

7)のポリマー溶液と充填剤或いは顔料の混合スラリーに、各種分散剤を添加して分散性を高める方法は、塗料や硝化テープの製造において一般に行われているが、分散効果の高いものは材料物性を低下させる場合も多く、より強めた性能の分散剤に対する期待は非常に大きい。

上に述べたように、複合材料における異種材料間界面のぬれ・接着を高める為に現在材料供給側では様々な努力が払われているにもかかわらず、従来技術の延長線上の試みである為にその実用的な効果には限界があった。各方法ともそれぞれ

特開昭61-64757(3)

欠点を持ち、決定的な解決策は見当たらないのが現状であるが、一般的の汎用樹脂材料を無機及び金属充填剤と複合化する場合には、比較的簡単な操作である程度の効果が期待でき、また実績もある方法としては、④) 各種カップリング剤によって充填剤を表面処理する方法や⑤) 高分子溶液で充填剤を処理し、充填剤表面に吸着させる方法であろう。

このうち、高分子溶液で充填剤を処理し、充填剤表面に吸着させる方法では、通常充填剤に対する吸着を高める為ポリマー分子内に極性基例えは水酸基・カルボキシル基・スルホン酸基等を導入することが多い。だが、極性基の導入は充填剤との親和性を高める代償に、マトリックス樹脂との相溶性を損なうため、処理の効果は期待されたほどには現れない場合が多い。これは導入された極性基がポリマー分子内に均一に存在する為である。従って、充填剤に吸着する極性の強い官能基を高密度に持つポリマーセグメントとマトリックス樹脂に相溶性を示すアンカーセグメントを同一

分子内に含むブロックポリマーやグラフトポリマーを使用すれば処理の効果はより向上することであろう。

異種ポリマーや異種材料間の界面、及び高分子材料の表面を改質する場合に、ブロックポリマーやグラフトポリマーが有効である可能性は以前から指摘されていた。にもかかわらずこれらの特殊な構造を持ったポリマーの製造上の問題点から、統一した原理による技術的手法の確立には至っていない。

即ち通常のアニオン重合法によって合成されるブロックポリマーは、構造が明確で分子量がそろっているという長所を持つものの、この方法では合成条件のコントロールが困難である上合成可能なポリマーの種類が限定される。またグラフトポリマーは通常、過酸化物や放射線によるグラフト重合や異種ポリマーのカップリング反応、更にはポリマー過酸化物を用いる方法等で製造されるが、これらの方法ではグラフト効率が低くホモポリマーを大量に副生する。

従って、構造が明確に規定されたブロックポリマー或いはグラフトポリマーが、簡便にかつ安価に製造できれば、その応用範囲は極めて広いであろう。

(2) 発明の構成

(問題点を解決するための手段)

以上述べた様な従来技術の問題点を考慮し、優れた性能を有する合成樹脂及び無機充填剤からなる樹脂組成物を得ることを目的として検討した結果、本発明を完成した。

即ち、本発明は合成樹脂及びマクロモノマー単位を枝成分とするグラフトポリマーで表面処理された無機充填剤からなる樹脂組成物である。

本発明は、合成樹脂及び無機充填剤からなる樹脂組成物異種材料界面に、マクロモノマー単位を枝成分とするグラフトポリマーを存在させて界面のぬれ或いは接着性を改良し、充填剤の分散性を向上させたものであり、又分散性が改良されることによって機械的強度等の物性が向上した樹脂組成物を提供するものである。

また本発明は、合成樹脂及び無機充填剤からなる樹脂組成物に使用する無機充填剤の経済的かつ簡便な表面処理方法をも提供するものである。

(グラフトポリマー)

本発明におけるマクロモノマーとは、分子量の片末端に重合性の官能基を持つ比較的低分子量(数平均分子量で1,000~20,000)のポリマーを意味する。本発明におけるマクロモノマーの末端重合性官能基の例としては、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、スチリル等のビニル重合性のものや、ジカルボキシル基、ジヒドロキシル基、ジアミノ基等の重縮合、重付加タイプのものを挙げることができる。

最も好ましい末端官能性基は、メタクリロイルオキシ基である。

なお、上記マクロモノマーの数平均分子量は、次のような測定法によるものである。

カラム：ポリスチレンのゲル（例えば東洋曹達工業（株）製商品名G4000II8、G3000II8）

溶出浴媒：テトラヒドロフラン

流出速度：1.0 ml/min

カラム温度：40℃

検出器：RI 検出器

本発明で生として用いるグラフトポリマーは、ラジカル重合性モノマーと上記マクロモノマーとの共重合により容易に合成することができる。このようなマクロモノマー単位を枝成分とするグラフトポリマーの製造法は、

1. 枝及び幹成分のホモポリマーの含有量が非常に少ない。
2. 枝成分の分子量、グラフトポリマー全体の分子量、枝と幹の重量比が容易にコントロールできる。
3. 目的に応じて枝成分と幹成分の組合せを自由に選ぶことができる。

等の特徴があり、従来のグラフトポリマーでは得られない高性能なグラフトポリマーを容易に得ることができる。

本発明におけるマクロモノマーの製造方法の一

ロリドン、等の単独又は2種以上の混合物が使用されるが、カルボキシル基等のグリシジル基と反応性の基を有するモノマーは好ましくない。

アレボリマーの分子量としては、製造されたマクロモノマーが重合性を損なうことがない範囲であれば良く、好ましい分子量としては数平均分子量1,000～20,000である。

本発明におけるマクロモノマーの製造方法としては、上に述べたようにして得たアレボリマーの反応液のままの状態で、又は場合によっては沈殿精製した後再度有機溶剤にとかした状態にして、グリシジル基を有するラジカル重合性単量体及び反応触媒を加えて加热反応させることにより得ることができる。更に又、グリシジル基を有するラジカル重合性単量体の重合を防止する為に重合防止剤、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等を添加するとよい。

以上、ラジカル重合法によるマクロモノマー（ビニル重合タイプ）の製造法について説明したが、他の方法例えばイオン重合、重縮合、重付加等

特開昭61-64757(4)

例としては、ビニル重合性モノマーを、カルボキシル基を分子内にもつ連鎖移動剤の存在下で重合させて、片末端にカルボキシル基を持った重合体（以下アレボリマーという。）を合成し、次にグリシジル基及びラジカル重合性二重結合を分子内にもつ单量体と反応させる方法が挙げられる。

この際使用するカルボキシル基を持った連鎖移動剤としては、適当な連鎖移動定数を持つという意味で、メルカブクン類例えばメルカブト酢酸、3-メルカブトプロピオン酸、2-メルカブトプロピオン酸等が好ましく用いられるが、着色が少ないという理由から3-メルカブトプロピオン酸及び2-メルカブトプロピオン酸が特に好ましい。

又アレボリマーの合成に使用されるモノマーとしては、例えばステレン、ビニルステレン、酢酸ビニル、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル（以下（メタ）アクリル酸エステルと総称する。）、メタクリル酸及びアクリル酸（以下（メタ）アクリル酸と総称する。）、N-ビニルビ

の方法によってもマクロモノマーを得ることができ、末端官能基の種類によって様々なタイプ（ビニル重合タイプ、重縮合タイプ、重付加タイプ等）のマクロモノマーを合成することができる。

例えば、重縮合タイプ及び重付加タイプのマクロモノマーの製法としては、ジカルボキシル基を有するメルカブクン化合物例えばチオリンゴ酸の存在下でラジカル重合性モノマーを重合させることにより得られる末端ジカルボキシル基含有マクロモノマー、ジヒドロキシル基を有するメルカブクン化合物例えばチオグリセリンの存在下でラジカル重合性モノマーを重合させて得られる末端ジヒドロキシル基含有マクロモノマーおよびジアミノ基を有するメルカブクン化合物の存在下でラジカル重合性モノマーを重合させて得られる末端ジアミノ基含有マクロモノマーがあげられる。

本発明におけるグラフトポリマーの製造法は、ビニル重合タイプについてはマクロモノマーとラジカル重合性単量体を共重合すればよく、具体的には従来公知のラジカル重合法例えばラジカル重

特開昭61-64757(5)

合開始剤の存在下、溶液重合法・バルク重合法・エマルジョン重合法・分散重合法のいずれかの方法を用いて重合させれば良いが、重合反応中の相分離現象を回避する為また反応のコントロールのしやすさから溶液重合法が最も好ましい。

また重縮合タイプについては、例えば末端ジカルボキシル基含有マクロモノマー又は末端ジアミノ基含有マクロモノマーとジヒドロキシル化合物又はジカルボキシル化合物を重縮合反応の常法に従って重縮合させることによりポリエステル系グラフトポリマー又はポリアミド系グラフトポリマーが得られる。

重付加タイプについては、例えば末端ジヒドロキシル基含有マクロモノマーとジイソシアナートかごうぶつ及びジヒドロキシル化合物を重付加反応の常法に従って重付加させることによりポリウレタン系グラフトポリマーが得られる。

このようにして得られたグラフトポリマーは、マクロモノマー単位を枝成分とし、单量体単位を幹成分とするグラフトポリマーであり、構造の明

確に規制されたものである。

本発明に好適に使用されるグラフトポリマーは、充填剤表面との親和性を与える為に、枝成分か幹成分のどちらか一方のセグメントに極性基或いは充填剤表面との間で反応して化学結合を形成する官能基を持つことが望ましい。通常は合成のしやすさから、幹成分に極性基或いは反応性官能基を持つグラフトポリマーが使用される。

このようなグラフトポリマーは、グラフトポリマーを製造する際の单量体として分子内に極性の官能基を持つもの例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸無水物、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、N,Nジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、そのほか、スルホン酸(エステル)基、リン酸(エステル)基、アルコキシシリル基等の充填剤表面と化学結合しうる官能基を有する单量体等を用いることができる。好適には(メタ)アクリル酸が用いられる。

一方、グラフトポリマーの枝成分即ちマクロモノマー単位は、無機充填剤と混合するマトリックス樹脂と相溶性の良いポリマー成分が選ばれる。たとえばポリスチレンをマトリックス樹脂として用いる場合にはポリスチレンマクロモノマーから得られる単位をグラフトポリマーの枝成分に用いれば良い。

このような構造のグラフトポリマーは、幹成分の極性基が充填剤表面との間で強い極性相互作用或いは化学結合によって接着する一方、枝成分のポリマーセグメントがマトリックス樹脂に相溶してアンカー効果を発揮する為、充填剤の分散性を著しく改良することができる。

(無機充填剤)

本発明における無機充填剤とは、通常の樹脂充填剤、顔料として用いられる無機或いは金属の粒子・粉末・繊維であり、例えばカオリンクレー、焼成クレイ、タルク、マイカ、アスベスト、ベントナイト、ガラスフレーク、ガラスピース、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水

酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、微粉ケイ酸、ホワイトカーボン、けいそう上、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム等の粉末或いは繊維や、鉄、銅、アルミニウム等金属の粉末或いはフレーク状の充填剤があげられる。

またこれらの無機充填剤は、未処理のままでも良いし、従来用いられている表面処理剤で処理したものであっても良い。表面処理剤としては、各種のカップリング剤例えばシラン系、チタネット系、アルミニウム系、クロム系、リン系、ホウ素系等のカップリング剤が有効である。この際、カップリング剤の持つ官能基の種類を、グラフトポリマーの極性セグメントとの組合せを考慮して選択することによって、処理の効果は相乘的に改良される。即ち、グラフトポリマー中の極性セグメントの官能基と強い相互作用をする官能基を持ったカップリング剤で予め処理した充填剤を使用すれば、グラフトポリマーで処理することによる効果はいっそう大きなものとなる。例えば、極性セ

グメント中にカルボキシル基を持つグラフトポリマーの場合、アミノシランやエポキシシランで表面処理した充填剤を用いることによって、充填剤表面とグラフトポリマーが直接化学結合で結ばれた合成樹脂と無機充填剤の組成物がブレンド混練り時に生成し、機械的強度等の物性に優れた好ましい性質の複合体を得ることができる。カップリング剤による表面処理の方法は、公知の方法が通用できる。

(無機充填剤の表面処理)

マクロモノマー単位を枝成分とするグラフトポリマーによる無機充填剤の表面処理方法としては、グラフトポリマーの有機溶剤溶液に無機充填剤を常温或いは加熱下で数分から数時間浸漬して無機充填剤表面にグラフトポリマーを吸着させる方法、無機充填剤の高速攪拌下でグラフトポリマーの有機溶剤溶液を添加して均一に吸着させる方法、無機充填剤と樹脂を浴融混練りする際にグラフトポリマーを添加して吸着させる方法等を挙げることがある。塗料ビヒクル中に無機質の顔料を分

れらの樹脂は、単独で用いても良いし2種類以上をブレンドしたポリマーブレンドとして用いても良い。好適にはポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂が用いられ、更に好適にはポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレンが用いられる。

又、ラッカー塗料やエマルジョン塗料のビヒクルとして使われる(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル等の単独及び共重合体が挙げられる。

(樹脂組成物の製造)

本発明の樹脂組成物の製造方法は、前記グラフトポリマーで表面処理した無機充填剤とマトリックス樹脂を通常のブレンド方法、例えばオーブンロール、押出し機、ニーグー、パンパリー、ミキサー等を使用して混練りすればよい。

この際の配合組成としては、合成樹脂/無機充填剤の重量比で、98/2～20/80が好ましく、98/2～50/50がさらに好ましい。無機充填剤が2

特開昭61-64757(6)

散させる場合には、上に述べた方法で表面処理した顔料を用いるか、或いは分散する前に予めビヒクルの浴液又はエマルジョン液にグラフトポリマーを添加しておけば良い。

(合成樹脂)

本発明の樹脂組成物において使用される合成樹脂(マトリックス樹脂とも称される)としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化型の樹脂及び、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元共重合体(以下ABS樹脂と言う)等のグラフト共重合体樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリテトラフロロエチレン等のフッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、こ

%未満では無機充填剤の性質が樹脂組成物に十分反映されないし、80%を越えると無機充填剤の分散性が低下して樹脂組成物の物性が低下する為好ましくない。

グラフトポリマーの使用量は無機充填剤に対し0.1～15重量%が好ましく、1～5重量%がさらに好ましい。0.1重量%未満ではグラフトポリマーの表面改質効果が十分発揮されず、15重量%を越える量使用してもその効果の向上はみられない。

また、塗料ビヒクルに顔料を分散させる場合には、前記の方法でグラフトポリマーを表面に吸着させた顔料をビヒクルと混合後高速攪拌させることによって分散させる方法によって行われる。

(作用)

本発明で用いるグラフトポリマーは、合成樹脂及び無機充填剤からなる樹脂組成物の異種材料界面で両成分を強固に接着し、機械的性質等の物性に優れた樹脂組成物を与える。これは本発明で用いるグラフトポリマーが、マトリックス樹脂と相溶するアンカーセグメントと充填剤表面と間で極

性と互作用や水素結合、共有結合しうる官能基を比較的高密度にもったセグメントの両方を、同一分子内に持つことによって可能となるのである。

以下に参考例、実施例及び比較例を掲げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお各例に記載の%はすべて重量%を表し、部は重量部をあらわす。

参考例1 (ステレンマクロモノマーの製造)

攪拌機、遠流冷却器、滴下ロート2本、温度計及びガス吹き込み口を取りつけたガラスフラスコに、ステレン500部とメチルイソブチルケトン(以下MIBKと略記する)300部を仕込み、一方の滴下ロート(滴下ロートAと称する)にステレン500部、もう一方の滴下ロート(滴下ロートB称とする)にアビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略記する)12.5部、3メルカプトプロピオン酸21.2部、更にMIBK 250部の混合液を入れた。窒素ガス導入後フラスコを加熱昇温し、反応液を90°Cに保った状態で滴下ロートAを4時間、滴下ロートBを10時間

参考例1で製造したステレンマクロモノマー40部、ステレン50部、アクリル酸10部、MIBK 60部、AIBN 0.3部を仕込み、窒素導入後フラスコを加熱昇温し85°Cに保った。ここのAIBN 1.5部及びMIBK 30部の溶液を、滴下ロートで4時間かけて連続供給した。反応時間5時間と6時間の時点できれいにAIBN 0.5部ずつを追加し、合計7時間反応させた。ステレンの転化率は、92%であった。反応液を10倍量のメタノールに投入し沈殿させた。50°Cで減圧乾燥し、固体状のステレンアクリル酸グラフトポリマー91部を得た。

参考例3 (グラフトポリマーによる充填剤の処理)

ピーカーに参考例2で製造したグラフトポリマー5部、アセトントン200部を入れ、攪拌・溶解させた。ここに市販のアルミニウム粉末(関東化学製試薬)50部を入れ、室温で4時間スクーターで攪拌し、更に1晩静置した。このものを通過・乾燥して、グラフトポリマー処理されたアルミ

特開昭61-64757(7)

かけて滴下した。更に1時間反応させたところ、ステレンの重合転化率は、92.5%となった。その後、ハイドロキノンモノメチルエーテル(以下MQと略記する)0.3部、グリシジルメタクリレート27.0部、テトラブチルアンモニウムプロマイド(以下TBAと略記する)1.5部を添加した。更に、窒素ガスから空気吹き込みに切り換えて、90°Cで9時間反応させた。滴定による酸価から求めた反応転化率は、91%であった。反応液を10倍量のメタノールに投入し沈殿させた。80°Cで減圧乾燥し、固体状のステレンマクロモノマー912部を得た。ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略記する)によるポリステレン換算分子量は、4,100(数平均)及び9,400(重量平均)であった。

参考例2 (ステレンアクリル酸グラフトポリマーの製造)

攪拌機、遠流冷却器、滴下ロート、温度計及びガス吹き込み口を取りつけたガラスフラスコに、

ニウム粉末51.8部を得た。該アルミニウム粉末に吸着したグラフトポリマーの割合は、アルミニウム粉末に対し3.4重量%であった。

実施例1 (ポリステレン/アルミニウム粉末ブレンド)

市販の一般用ポリステレン樹脂95部と、参考例3の処理済みアルミニウム粉末5部を、オーブンロールにて、170°Cで5分間ブレンドした。

このブレンド物から作成した試験片を、引張り試験及びシャルビー衝撃試験に供した。その結果を表1に示す。ただし、

引張り試験: JIS K7113に準じ、引張り速度1mm/分にて行った。

シャルビー衝撃試験: JIS K7111に準じ、ノッチなしで行った。

比較例1

未処理のアルミニウム粉末を用いること以外は

実施例1と同様にして行った。

実施例2 (耐衝撃性ポリスチレン/アルミニウム粉末ブレンド)

市販の耐衝撃性ポリスチレン95部又は85部と、参考例3の処理済みアルミニウム粉末5部又は15部を、2軸スクリュー押出し機でブレンドした。押し出し機のジャケット温度は180°Cであった。

このブレンド物から作成した試験片を、引張り試験及びシャルピー衝撃試験に供した。その結果を表1に示す。ただし、

引張り試験: JIS K7113に準じ、引張り速度5mm/分にて行った。

シャルピー衝撃試験: JIS K7111に準じ、ノッチなしで行った。

比較例2

未処理のアルミニウム粉末を用いること以外は実施例2と同様にして行った。

特開昭61-64757(8)

表1 ポリスチレン/Alブレンドの機械的強度

	ブレンド組成			物性試験	
	PS (部)	Al粉末 (部)	表面処理剤 種類	引張り強さ (kg/cm ²)	衝撃強さ (kg·cm/cm)
実施例1	100	5	参考例2	365	12.5
比較例1	100	5		272	7.4

表2 耐衝撃性ポリスチレン/Alブレンドの機械的強度

	ブレンド組成			物性試験		
	PS (部)	Al粉末 (部)	表面 処理剤 種類	引張り強さ (kg/cm ²)	伸び率 (%)	衝撃強さ (kg·cm/cm)
実施例2	95	5	参考例2	270	7.0	10
	85	15	参考例2	265	5.9	6
比較例2	100			275	7.7	17
	95	5		245	6.2	5
	85	15		203	4.0	2